

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 31. Dezember 2003 (31.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/000733 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7:

C02F 1/04,

1/02, B01D 3/14, 53/14

(21) Internationales Aktenzeichen: (22) Internationales Anmeldedatum: PCT/EP2003/006589

23. Juni 2003 (23.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 29 103.9 25. Juni 2002 (25.06.2002) DE

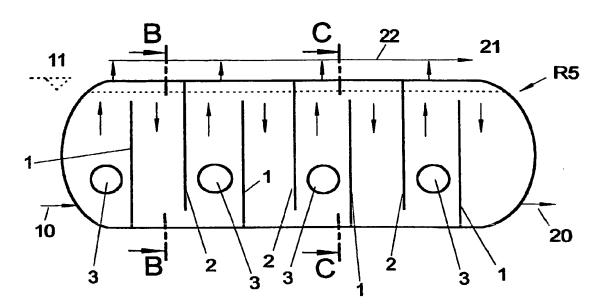
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUECH, Wolfgang [AT/AT]; Kainzing 15, A-4753 Taiskirchen (AT). NEUMÜLLER, Christoph [AT/AT]; Nietzschestrasse 21, A-4020 Linz (AT). SCHRÖDER, Frank [DE/DE]; Borsdorfer Strasse 23, A-04683 Albrechtshain (AT).
- (74) Anwalt: GROSS, Felix; Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: THERMAL WATER TREATMENT DEVICE AND METHOD

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUR THERMISCHEN WASSERAUFBEREITUNG



(57) Abstract: The invention relates to a device for thermally purifying waste water, comprising a tank through which waste water can flow. The inventive device is characterized by having at least one flow guiding means (1, 2) for guiding the waste water inside the tank (R5) in an essentially meandering manner, and by having at least one heating means (3) inside the tank (R5) for regulating a predetermined temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung mit einem vom Abwasser durchströmbaren Behälter, gekennzeichnet durch mindestens ein Strömungsleitmittel (1, 2) für eine im Wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter (R5) und mindestens einem Heizmittel (3) im Behälter (R5) zur Einstellung einer vorbestimmten Temperatur.

WO 2004/000733 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\u00fcr \u00e4nnderungen der Anspr\u00fcche geltenden Frist; Ver\u00f6ffentlichung wird wiederholt, falls \u00e4nderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

15

20

30

35

Vorrichtung und Verfahren zur thermischen Wasseraufbereitung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 9.

In der Verfahrenstechnik müssen häufig Abwasserströme von unerwünschten Stoffen gereinigt werden. Dazu ist es bekannt, die Abwässer thermisch zu behandeln.

Damit die Behandlung erfolgreich ist, d.h. die für die Einleitung in ein Gewässer nötige Güte hat, ist eine gewisse Verweilzeit bei vorbestimmten Temperaturen notwendig.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zu schaffen, die besonders für die Reinigung von Abwässern geeignet ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die Verwendung mindestens eines Strömungsleitmittels
wird eine im Wesentlichen mäanderförmige Führung des
Abwassers im Behälter erreicht. Damit wird die
Rückvermisschung vermieden. Durch mindestens ein Heizmittel
im Behälter (Hydrolizer) wird die Einstellung einer
vorbestimmten Temperatur ermöglicht.

Vorteilhafterweise weist das Strömungsleitmittel mindestens eine Wand auf, um die die Abwasserströmung geleitet wird. Besonders vorteilhaft ist es, wenn als Strömungsleitmittel abwechselnd parallel eine Wand mit einem Überlaufwehr und eine Wand mit einem Unterlaufwehr angeordnet ist. Damit wird das Abwasser mäanderförmig durch den Behälter geleitet.

Mit Vorteil ist ein Heizmittel zwischen zwei Strömungsleitmitteln angeordnet, insbesondere in einem Bereich einer aufsteigenden Störmung. Durch die aufsteigen Blasen wird die Strömung unterstützt.

5

Dabei ist es vorteilhaft, wenn ein Heizmittel eine von Dampf durchströmbare Vorrichtung, insbesondere ein Rohrbündel aufweist. Auch ist es vorteilhaft, wenn das Heizmittel eine elektrische Heizung aufweist.

10

15

30

Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung liegt vor, wenn der Behälter zylindrisch ausgebildet ist, wobei die Längsachse horizontal ausgebildet ist. Bei einer weiteren vorteilhaftem Ausgestaltung weist der Behälter an der Oberseite eine Sammelleitung zur Abführung von Gasen auf.

Auch ist es vorteilhaft, wenn mindestens zwei Vorrichtungen dieser Art in Reihe geschaltet sind.

Die Aufgabe wird für melaminhaltige Abwässer auch durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 9 gelöst. Demnach wird eine effiziente Zersetzung die Temperatur in der Vorrichtung größer gleich 190°C eingestellt, insbesondere im Bereich von 220°C bis 240°C. Dabei liegt der Druck vorteilhafter Weise zwischen 30 und 60 bar, insbesondere zwischen 30 bar und 60 bar.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 ein Fließbild einer Abwasserreinigung einer Melaminanlage;
- 35 Fig. 2a eine schematische Schnittansicht entlang der Längsachse einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung;

WO 2004/000733

10

Fig. 2b eine schematische Schnittansicht quer zur Längsachse entlang der Ebene B-B in Fig. 2a;

5 Fig. 2c eine schematische Schnittansicht quer zur Längsachse entlang der Ebene C-C in Fig. 2b.

Im Folgenden wird das eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens und eine Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung anhand der Aufbereitung von Abwasser einer Melamin-Anlage dargestellt. Grundsätzlich ist die Vorrichtung aber auch zur Aufbereitung von anderen Abwässern verwendbar.

15 Bevor auf die konstruktiven Details der Vorrichtung eingegangen wird, soll das Abwasserreinigungsverfahren beschrieben werden.

Das von einer Melaminanlage bzw. aus einem

20 Sammelbehältersystem kommende Abwasser enthält eine Mischung
aus folgenden Stoffen bzw. ihren Ammonium- und Natriumsalzen
(typische Werte):

	• Ammoniak	1-10 g/kg
25	• Kohlendioxid	1-18 g/kg
	• Harnstoff	bei An- und Abfahrprozessen
	• Cyanursäure	0.1-0.2 g/kg
	• Ammelid	2-6 g/kg
	• Ammelin	4-12 g/kg
30	• Melamin	2-6 g/kg
	• Melam	0.01g/kg
	• Cyanmelamin	
	• Ureidomelamin	
	• NaOH	7-17 g/kg
35	Fogt pH-Wert von um 1	L2

4

Ziel ist es, aus die schädlichen Wasserinhaltsstoffe des Abwassers zu zersetzen, um CO₂, NH₃ bzw. HCO₃-, CO₂- und NH₄+ zu erhalten. Es soll ein neutrales bis mindestens 30°C kühlbares, ammoniakfreies Abwasser (je nach Einleitbedingungen) vorliegen. NH₃ und Teile des CO₂ werden weiter verwendet.

Die am stärksten aus dem Abwasser ausfallende Verbindung ist Melamincyanurat, ein Salz der Cyanursäure. Deshalb muss die Cyanursäure weit genug abgebaut werden.

Bei der Abkühlung ausfallendes Melamincyanurat verlegt sofort die Kühler. Wird der Festsoff in einem Kristallisierungsapparat auskristallisiert ist das aufwendig und die Verwendung des Feststoffes wird erschwert. Melamin hat meist noch eine etwas höhere Konzentration, die aber, wenn der Ammoniak gut abgetrennt ist, für die Einleitbedingungen hinsichtlich der erlaubten Grenzwerte meist noch nicht kritisch ist.

20

25

10

Alle Melamin- und Oxoamminotriazine (OAT) werden mit Wasser stufenweise zu Ammoniak und Kohlendioxid abgebaut. Der Gleichgewichtsdruck, der sich über der Lösung einstellt und der gehalten werden muss, um Verdampfung zu verhindern, hängt von der Temperatur und dem Ammoniak- und Kohlendioxidgehalt der Lösung ab.

Um eine akzeptable Abbaugeschwindigkeit der unerwünschten Substanzen im Abwasser zu erzielen, muss die Temperatur größer gleich 190°C gewählt werden. Je höher die Temperatur gewählt wird, desto schneller wird die Reaktion des Abbaus ablaufen, was den Apparat tendenziell verkleinert und verbilligt. Aber mit steigender Temperatur steigt der Gleichgewichtsdruck, was den Apparat tendenziell wegen der steigenden Wandstärken verteuert. Ein geringer Teil kann auch verdampft werden. Da der Dampf eine wesentlich höhere Ammoniak- und Kohlendioxidkonzentration als die Flüssigkeit

5

besitzt, sinkt die Konzentration dieser Stoffe in der Flüssigphase und der Gleichgewichtsdruck fällt, was tendenziell zu einer Verbilligung des Apparates führt. Da der Hauptteil des Dampfes aber aus Wasser besteht und die Wärmebilanz beim Gegenstrom-Wärmetausch Ein-/Austritt stört, stellt die Verdampfung einen erheblichen Energieverlust dar, der die Prozesskosten tendenziell erhöht.

Zwischen diesen Tendenzen wird ein Optimum gesucht, das bei 10 220 bis 260°C Reaktionstemperatur und einem Druck von 30 bis 100 bar, insbesondere 30 bar bis 60 bar liegt. Die Verdampfung ergibt sich dann aus der Beladung des Abwassers.

Das Grundfließbild ist Fig. 1 dargestellt. Die
erfindungsgemäße Vorrichtung zur thermsichen Zerlegung ist
der Hydrolizer R5, der über vom Abwasserstrom durchströmt
wird. Im folgenden wird die Anbindung dieses Apparates an die
Melaminanlage dargestellt.

Das belastete Abwasser wird im Wärmetauscher El mit der 20. Restwärme des am Kolonnensumpf C8 abgezogenen Abwassers vorgewärmt. Mit der Pumpe P2 wird es auf Hydrolysedruck gebracht, d.h. den Druck bei dem der thermische Abbau betrieben werden soll. Im Gegenstromwärmetauscher E3 wird es mit der Wärme des vom Hydrolizer R5 abströmenden Wasser fast 25 bis zur Reaktionstemperatur vorgeheizt. Der Wärmetauscher E4 dient zum Anfahren der Anlage und zum Ausgleich von Abstrahlungs- und Wärmetauschverlusten. Im beheizten Hydrolizer R5 finden die chemischen Umsetzungen zu Ammoniak und Kohlendioxid bei Reaktionsdruck und Reaktionstemperatur 30 statt. Dabei fällt der pH-Wert. Reaktionswärmen und Verdampfungsverluste werden über die Heizregister im Hydrolizer R5 zugeführt. Der Druck im Hydrolizer R5 wird über das Entspannungsventil V7 geregelt. Der Dampf wird der 35 Kolonne C8 zugeführt. Der Füllstand im Hydrolizer R5 wird über das Entspannungsventil V8 geregelt, nachdem der Abstrom

seine Wärme im Gegenstromwärmetauscher E3 an den Zustrom

5

30

35

abgegeben hat. Damit entstehen abgesehen von den Verdampfungsverlusten minimale Wärmeverluste, auf beiden Seiten des Wärmetauschers herrscht der gleiche Druck, Reaktionsdruck und am Flüssigentspannungsventil V6 kommt es nicht zur Teilverdampfung.

In der geteilt ausgeführten Kolonne C8, C9 wird in der Kolonne C8 der Ammoniak ausgetrieben. Die Kolonne C8 wird am Sumpf über den Wärmetauscher E14 beheizt. Das Abwasser wird am Sumpf der Kolonne über den erwähnten Wärmetauscher E1 mit 10 der Pumpe P15 füllstandsgeregelt abgezogen. Das Abwasser wird mit Kohlendioxid neutralisiert und dem Kanal zugeführt. Der Dampf der Kolonne C8 wird der Gaswäsche C9 unten zugeführt. Am Sumpf von C9 wird über P10 Flüssigkeit abgezogen. Diese 15 wird über V17 Stromgeregelt in einen Rücklauf für C8 und in einen über Ell stark gekühlten Rücklauf für C9 aufgeteilt. Durch die starke Kühlung des Rücklaufes von C9 kann der gesamte Gasstrom in C9 kondensiert werden. Ein Teil des von P10 geförderten Stromes wird darüber hinaus über eine 20 Füllstandsregelung über die Pumpe P12 ausgekreist. Dieser Strom ist eine konzentrierte wässrige Lösung von Ammoniak und Kohlendioxid der in der Harnstoffanlage aufgearbeitet wird. Über das Ventil V13 wird der Druck in den Kolonnen gehalten und Inert ausgekreist. Die Abluft kann einer Wäsche zugeführt 25 werden.

In Fig. 2a, 2b, 2c sind eine Ausführungsform des Hydrolizer R5 dargestellt. Fig. 2a zeigt dabei eine schematische Schnittansicht, die Fig. 2b und 2c zeigen Schnitte entlang der Lininen B-B, bzw. C-C.

Der Hydrolizer R5 kann prinzipiell auch in mehreren in Reihe geschalteten Apparaten ausgeführt werden, wobei der Hauptgasanteil im ersten entsteht.

Der Hydrolizer R5 ist ein zylindrischer liegender Apparat, dessen Enden mit elliptischen Böden abgeschlossen sind. Das

30

Innere besteht aus einem System von mehreren verbundenen Kammern, die durch die wechselseitig angeordneten Über- und Unterlaufwehre 1, 2 als Strömungsleitmittel entstehen. Die Wehre sorgen für ein wechselseitiges Auf- und Abströmen der Flüssigkeit und sorgen so für geringe Rückvermischung. Das Abwasser tritt am Eintritt 10 in den Hydrolier R5 und strömt gemäß der angegebenen Pfeilrichtung durch den Apparat und tritt beim Auslass 20 wieder aus dem Apparat aus.

- 10 Im unteren Teil der Kammern mit Aufstrom befindet sich jeweils ein Heizregister 3 als Heizmittel. Die durch den Wärmeeintrag einsetzende Blasenbildung unterstützt so die Gesamtströmung.
- Das Heizregister 3 besteht z.B. aus einer Rohrschlange oder einem Rohrbündel, die mit Dampf beheizbar sind. Auch andere Einbauten z.B. Siebböden sind an Stelle der Wehre denkbar. Der Flüssigkeitsspiegel 11 steht zwischen der Apparateoberkante und der Oberkante der Überlaufwehre 1, so dass einerseits der Überlauf gewährleistet ist und andererseits ein gemeinsamer Gasraum zwischen Auf- und Abstromkammer entsteht. Jeder Gasraum ist in eine darüber liegende Sammelleitung 21 eingebunden, die Gasabführung 22 und Atmung und damit einheitlichen Füllstand in allen Kammern ermöglicht.

In den Fig. 2b und 2c sind zwei Schnittansichten entlang der Ebene B-B bzw. C-C dargestellt. Dabei zeigt die Fig. 2b eine Seitenansicht eines Strömungsleitmittels 2 mit einem Unterlaufwehr. Fig. 2a zeigt ein Stömungsleitmittel 1 mit einem Überlaufwehr.

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele.

Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen

8

Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

PCT/EP2003/006589

Patentansprüche

- 1. Vorrichtung zur thermischen Abwasserreinigung mit einem vom Abwasser durchströmbaren Behälter,
- 5 gekennzeichnet durch mindestens ein Strömungsleitmittel (1, 2) für eine im wesentlichen mäanderförmige Führung des Abwassers im Behälter (R5) und mindestens einem Heizmittel (3) im Behälter (R5) zur Einstellung einer vorbestimmten Temperatur.

10

15

20

- 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Strömungsleitmittel (1, 2) mindestens eine Wand, insbesondere durch einen Siebboden gebildet, aufweist, um die die Abwasserströmung geleitet wird.
- 3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Strömungsleitmittel (1, 2) abwechselnd parallel eine Wand mit einem Überlaufwehr und eine Wand mit einem Unterlaufwehr angeordnet ist.
- 4. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Heizmittel (3) zwischen zwei Strömungsleitmitteln (1, 2) angeordnet ist, insbesondere in einem Bereich einer aufsteigenden Störmung.
- Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das
 Heizmittel (3) eine von Dampf durchströmbare Vorrichtung, insbesondere ein Rohrbündel aufweist.
- Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmittel (3) eine elektrische Heizung aufweist.
 - 7. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden

10

Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter zylindrisch ausgebildet ist, wobei die Längsachse horizontal ausgebildet ist.

- 8. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter an der Oberseite eine Sammelleitung (22) zur Abführung von Gasen aufweist.
- 9. Vorichtung zur thermischen Abwasserreinigung, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Vorrichtungen (R5) in Reihe geschaltet sind.
- 10. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von
 15 melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung
 nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
 Temperatur in der Vorrichtung (R5) größer gleich 190°,
 insbesondere im Bereich von 220°C bis 230°C.
- 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der Vorrichtung (R5) zwischen 30 und 100 bar, insbesondere zwischen 30 bar und 60 bar liegt.
- 12. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von melaminhaltigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dassdas Abwasser vor dem Hydrolizer (R5) mindestens einmal vorgewärmt wird.

30

- 13. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Vorwärmung des Zulaufs des Hydroliters durch einen Wärmetauscher (E3) erfolgt, der im Gegenstrom mit dem Ausgangsstrom des Hydrolizers (R5) beheizt wird.
- 14. Verfahren zur thermischen Abwasserreinigung von malaminhalteigem Abwasser unter Verwendung einer Vorrichtung

11

nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Abwasser über den Hydrolizer (R5) zu einer Kolonne (C8) geleitet wird, wobei das Kopfprodukt der Kolonne (C8) zur Gaswäsche (C9) geleitet wird.

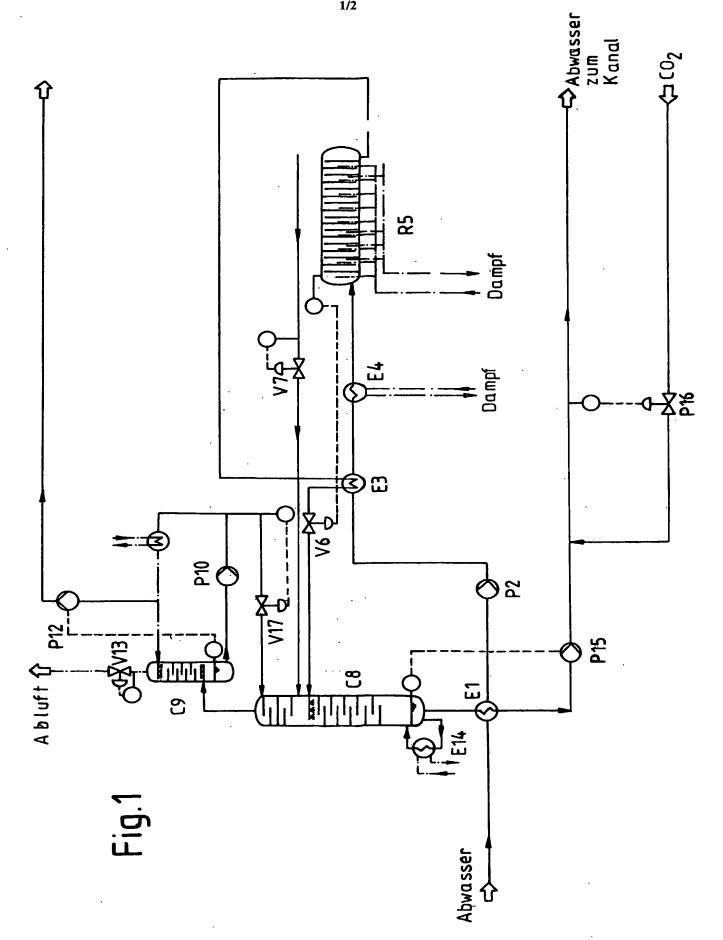


Fig. 2a

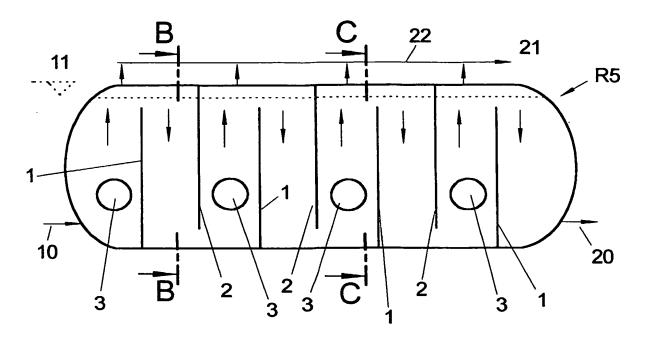


Fig. 2b

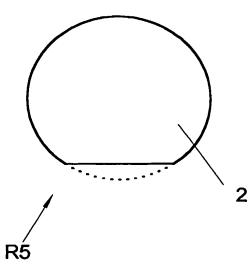
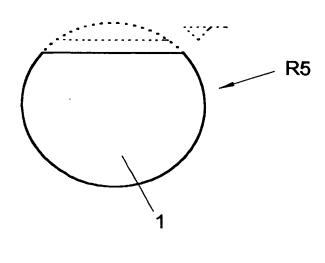


Fig. 2c





PCT/EP 03/06589

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C02F1/04 C02F1/02

B01D3/14

B01D53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

 $\begin{array}{ccc} \text{Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)} \\ IPC & 7 & CO2F & B01D \end{array}$

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, INSPEC

0-1	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Category °	Chailon of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Herevalli to claim No.		
X	US 2 838 574 A (COFER PASADENA KENNETH B) 10 June 1958 (1958-06-10) column 2, line 50 -column 3, line 16; figure 1	1,2,4,6, 7,9		
X	US 5 447 195 A (LUYTS GUIDO) 5 September 1995 (1995-09-05) column 3, line 15 -column 4, line 42; figure 1	1-5,7		
X	US 5 548 906 A (LEE DAE SUNG ET AL) 27 August 1996 (1996-08-27) column 3, line 63 -column 4, line 22; figure 1 column 4, line 59 -column 6, line 7/	1,4,5,7,		

X Further documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in annex.				
*Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filling date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family 				
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report				
23 October 2003	30/10/2003				
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer				
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glod, G				



PC1/EP 03/00389					
(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Itegory Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.					
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	F	Relevant to claim No.			
GB 1 497 493 A (FMC CORP) 12 January 1978 (1978-01-12) page 2, line 47 - line 116; claims 1-5		10-14			
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) & JP 2000 237761 A (KIKAI KAGAKU KENKYUSHO:KK), 5 September 2000 (2000-09-05) abstract		10-14			
WO 02 081379 A (HAN JOO-HEE; NOH MIN-JEONG (KR); SHIN YOUNG-HO (KR); CHOI YOUNG-JA) 17 October 2002 (2002-10-17) page 6 -page 8, line 20; claims 1-7; figure 1					
	GB 1 497 493 A (FMC CORP) 12 January 1978 (1978-01-12) page 2, line 47 - line 116; claims 1-5 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) & JP 2000 237761 A (KIKAI KAGAKU KENKYUSHO:KK), 5 September 2000 (2000-09-05) abstract WO 02 081379 A (HAN JOO-HEE; NOH MIN-JEONG (KR); SHIN YOUNG-HO (KR); CHOI YOUNG-JA) 17 October 2002 (2002-10-17) page 6 -page 8, line 20; claims 1-7;	GB 1 497 493 A (FMC CORP) 12 January 1978 (1978-01-12) page 2, line 47 - line 116; claims 1-5 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 12, 3 January 2001 (2001-01-03) & JP 2000 237761 A (KIKAI KAGAKU KENKYUSHO:KK), 5 September 2000 (2000-09-05) abstract WO 02 081379 A (HAN JOO-HEE; NOH MIN-JEONG (KR); SHIN YOUNG-HO (KR); CHOI YOUNG-JA) 17 October 2002 (2002-10-17) page 6 -page 8, line 20; claims 1-7;			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

	itent document I in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US	2838574	A	10-06-1958	NONE			
US	5447195	Α	05-09-1995	BE	1007213	A5	25-04-1995
				DE	69416037		04-03-1999
				DE	69416037		01-07-1999
				EP	0628779		14-12-1994
				ES		T3	16-06-1999
				JP 	7071893 	A 	17-03-1995
US	5548906	Α	27-08-1996	KR	119766		29-10-1997
				AU	690172		23-04-1998
				AU	1121895		13-06-1995
				BR	9408150	A	05-08-1997
				CA CN	2177161 1142810	A , B	01-06-1995 12-02-1997
				EP EN	0730561		11-09-1996
				JP	9507036	T	15-07-1997
				WO	9514640	•	01-06-1995
				RU	2145573		20-02-2000
GB	1497493	Α	12-01-1978	US	4013757		22-03-1977
				BE CA	840817 1060593		15-10-1976 14-08-1979
				DE	2616054		28-10-1976
				ES	447069		01-06-1977
				IT	1059104		31-05-1982
				ĴΡ	51126967		05-11-1976
				NL	7604038	A	19-10-1976
JP	2000237761	Α	05-09-2000	NONE			
WO	02081379	Α	17-10-2002	KR	2002078538	Α	19-10-2002
				WO	02081379	A1	17-10-2002

INTERNATIONAL R RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/06589

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C02F1/04 C02F1/02 B01D3/14

B01D53/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klasslfikationssystem und Klasslfikationssymbole) $IPK\ 7\ CO2F\ BO1D$

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, INSPEC

Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 838 574 A (COFER PASADENA KENNETH B) 10. Juni 1958 (1958-06-10) Spalte 2, Zeile 50 -Spalte 3, Zeile 16; Abbildung 1	1,2,4,6, 7,9
X	US 5 447 195 A (LUYTS GUIDO) 5. September 1995 (1995-09-05) Spalte 3, Zeile 15 -Spalte 4, Zeile 42; Abbildung 1	1-5,7
X	US 5 548 906 A (LEE DAE SUNG ET AL) 27. August 1996 (1996-08-27) Spalte 3, Zeile 63 -Spalte 4, Zeile 22; Abbildung 1 Spalte 4, Zeile 59 -Spalte 6, Zeile 7 -/	1,4,5,7,

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patenttamilie		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erschelnen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	erfinderlscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts		
23. Oktober 2003	30/10/2003		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter		
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glod, G		

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/06589

(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
ter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Ans	nspruch Nr.				
) 16; Ansprüche	10-14				
AGAKU 05)	10-14				
;NOH MIN-JEONG HOI YOUNG-JA) 7) Ansprüche 1-7;					

INTERNATIONAL

PCT/EP 03/06589

lm Recherchenbericht ngeführtes Patentdokumen	t	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2838574	Α	10-06-1958	KEINE			
US 5447195	Α	05-09-1995	BE DE DE EP ES JP	1007213 69416037 69416037 0628779 2129571 7071893	D1 T2 A2 T3	25-04-1995 04-03-1999 01-07-1999 14-12-1994 16-06-1999 17-03-1995
US 5548906	A	27-08-1996	KR AU BR CA CN EP JP WO RU	9408150 2177161 1142810 0730561	B2 A A A1 A ,B A1 T A1	29-10-1997 23-04-1998 13-06-1995 05-08-1997 01-06-1995 12-02-1997 11-09-1996 15-07-1997 01-06-1995 20-02-2000
GB 1497493	A	12-01-1978	US BE CA DE ES IT JP NL	4013757 840817 1060593 2616054 447069 1059104 51126967 7604038	A1 A1 A1 A1 B	22-03-1977 15-10-1976 14-08-1979 28-10-1976 01-06-1977 31-05-1982 05-11-1976 19-10-1976
JP 2000237761	Α	05-09-2000	KEINE			
WO 02081379	Α	17-10-2002	KR WO	2002078538 02081379		19-10-2002 17-10-2002